

## MEDIATOR SYSTEMS BASED ON MIXED METAL COMPLEXES, USED FOR REDUCING DYES

**Patent number:** WO0165000  
**Publication date:** 2001-09-07  
**Inventor:** MOHR STEFAN (AT); BECHTOLD THOMAS (AT);  
GRUND NORBERT (DE); HIEBSCH WOLFGANG (DE);  
SCHROTT WOLFGANG (DE)  
**Applicant:** MOHR STEFAN (AT); BECHTOLD THOMAS (AT);  
DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO (DE); GRUND  
NORBERT (DE); HIEBSCH WOLFGANG (DE);  
SCHROTT WOLFGANG (DE)  
**Classification:**  
**- international:** D06P1/22; D06P1/30  
**- european:** D06P1/22B; D06P1/22T; D06P1/30; D06P1/645;  
D06P1/651B4; D06P1/673K1; D06P1/673K3;  
D06P5/20E  
**Application number:** WO2001EP02308 20010301  
**Priority number(s):** DE20001010059 20000302

**Also published as:**

US6814763 (B2)  
US2003121112 (A1)  
DE10010059 (A1)

**Cited documents:**

DE19919746  
DE4320867  
WO9015182

**Abstract of WO0165000**

The invention relates to mediator systems that are obtained by mixing one or more salts of a metal that can form different valency states, with at least one amino-group containing complexing agent (K1) and at least one hydroxy-group containing but no amino group containing complexing agent (K2) in an alkaline aqueous medium. The complexing agents may be present as salts and the molar ratio of K1 to the metal ion is 0.1:1 to 10:1 and the molar ratio of K2 to the metal ion is 0.1:1 to 5:1. The invention further relates to a method for reducing dyes and for dyeing cellulose-containing textile materials using said mediator systems.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. September 2001 (07.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/65000 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: D06P 1/22, 1/30

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02308

(22) Internationales Anmeldedatum:  
1. März 2001 (01.03.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 10 059.7 2. März 2000 (02.03.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO.  
DEUTSCHLAND KG [DE/DE]; Eschenheimer Tor 2,  
60318 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECHTOLD, Thomas  
[AT/AT]; Angelika Kaufmannstrasse 4, A-6850 Dorn-  
birn (AT). MOHR, Stefan [AT/AT]; Kellhofstrasse 11a,  
A-6922 Wolfurt (AT). GRUND, Norbert [DE/DE];

Merziger Strasse 7b, 67063 Ludwigshafen (DE).  
SCHROTT, Wolfgang [DE/DE]; Im Haingarten 6,  
67459 Böhl-Iggelheim (DE). HIEBSCH, Wolfgang  
[DE/DE]; Am Schmiedtor 3, 67245 Lamsheim (DE).

(74) Anwalt: DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO.  
DEUTSCHLAND KG; Patent- und Lizenzabteilung,  
Werk Höchst, Gebäude D 706, 65926 Frankfurt am Main  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CN, ID, IN, JP, KR,  
MX, TM, TR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MEDIATOR SYSTEMS BASED ON MIXED METAL COMPLEXES, USED FOR REDUCING DYES

(54) Bezeichnung: MEDIATORSYSTEME AUF BASIS GEMISCHTER METALLKOMPLEXE ZUR REDUKTION VON FARB-  
STOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to mediator systems that are obtained by mixing one or more salts of a metal that can form different valency states, with at least one amino-group containing complexing agent (K1) and at least one hydroxy-group containing but no amino group containing complexing agent (K2) in an alkaline aqueous medium. The complexing agents may be present as salts and the molar ratio of K1 to the metal ion is 0.1:1 to 10:1 and the molar ratio of K2 to the metal ion is 0.1:1 to 5:1. The invention further relates to a method for reducing dyes and for dyeing cellulose-containing textile materials using said mediator systems.

(57) Zusammenfassung: Mediatorsysteme, erhältlich durch Mischen eines oder mehrerer Salze eines Metalls, das mehrere Wertigkeitsstufen ausbilden kann, mit mindestens einem aminogruppenhaltigen Komplexbildner (K1) und mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen, jedoch keine Aminogruppen enthaltenden Komplexbildner (K2) in alkalischem wässrigem Medium, wobei die Komplexbildner als Salze vorliegen können und das Molverhältnis K1 zu Metallion 0,1 : 1 bis 10 : 1 und das Molverhältnis K2 zu Metallion 0,1 : 1 bis 5 : 1 beträgt, sowie Verfahren zur Reduktion von Farbstoffen und zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial unter Einsatz dieser Mediatorsysteme.

WO 01/65000 A1

- 5 Mediatorsysteme auf Basis gemischter Metallkomplexe zur Reduktion von Farbstoffen

Beschreibung

- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft Mediatorsysteme, erhältlich durch Mischen eines oder mehrerer Salze eines Metalls, das mehrere Wertigkeitsstufen ausbilden kann, mit mindestens einem aminogruppenhaltigen Komplexbildner (K1) und mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen, jedoch keine Aminogruppen enthaltenden
- 15 Komplexbildner (K2) in alkalischem wäßrigen Medium, wobei die Komplexbildner als Salze vorliegen können und das Molverhältnis K1 zu Metallion 0,1 : 1 bis 10 : 1 und das Molverhältnis K2 zu Metallion 0,1 : 1 bis 5 : 1 beträgt.
- 20 Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Reduktion von Farbstoffen sowie ein Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial unter Verwendung dieser Mediatorsysteme sowie die nach diesem Verfahren gefärbten cellulosehaltigen Textilmaterialien.
- 25 Küpenfarbstoffe und Schwefelfarbstoffe stellen wichtige Klassen von Textilfarbstoffen dar.

- Küpenfarbstoffe sind zur Färbung von Cellulosefasern insbesondere aufgrund der hohen Echtheiten der Färbungen von großer Bedeutung.
- 30 Bei der Anwendung dieser Farbstoffe muß der unlösliche oxidierte Farbstoff durch einen Reduktionsschritt in seine alkalilösliche Leukoform überführt werden. Diese reduzierte Form zeigt hohe Affinität zur Cellulosefaser, zieht auf diese auf und wird durch einen Oxidationsschritt auf der Faser wiederum in seine unlösliche
- 35 Form überführt.

- Die Klasse der Schwefelfarbstoffe ist von besonderer Bedeutung für die Herstellung preislich günstiger Färbungen mit durchschnittlichen Echtheitsanforderungen. Bei der Anwendung der Schwefelfarbstoffe ist
- 40 ebenfalls die Durchführung eines Reduktions- und Oxidationsschrittes erforderlich, um den Farbstoff auf der Ware fixieren zu können.

- In der Literatur sind verschiedenste Reduktionsmittel beschrieben, die auch technisch angewendet werden, z.B. Natriumdithionit,
- 45 organische Sulfinsäuren, organische Hydroxyverbindungen wie Glucose oder Hydroxyaceton. Zur Reduktion von Schwefelfarbstoffen werden in

manchen Ländern auch noch Sulfide und Polysulfide eingesetzt.

Ein gemeinsames Merkmal dieser Reduktionsmittel ist das Fehlen einer geeigneten Möglichkeit zur Regeneration ihrer Reduktionswirkung, so daß diese Chemikalien nach dem Gebrauch mit dem Färbebad ins Abwasser abgegeben werden. Neben den Kosten für die frisch einzusetzenden Chemikalien entsteht auch zusätzlicher Aufwand bei der Behandlung der anfallenden Abwässer.

- 10 Weitere wichtige Nachteile dieser Reduktionsmittel sind die sehr eingeschränkten Möglichkeiten zur Beeinflussung ihrer Reduktionswirkung bzw. ihres Redoxpotentials unter Anwendungsbedingungen im Färbebad und das Fehlen einfacher steuerungstechnischer Möglichkeiten zur Regelung des
- 15 Färbebadpotentials.

Eine weitere Gruppe von Reduktionsmitteln wurde mit der Klasse der Eisen(II)komplexe gefunden. Bekannt sind Eisen(II)komplexe mit Triethanolamin (WO-A-90/15182, WO-A-94/23114), mit Bicin (N,N-Bis(2-hydroxyethyl)glycin) (WO-A-95/07374), mit Triisopropanolamin (WO-A-96/32445) sowie mit aliphatischen Hydroxyverbindungen, die mehrere Hydroxylgruppen enthalten können und zusätzlich durch Aldehyd-, Keto- oder Carboxylgruppen funktionalisiert sein können, wie Di- und Polyalkoholen, Di- und Polyhydroxyaldehyden, Di- und Polyhydroxyketonen, Di- und Polysacchariden, Di- und Polyhydroxymono- und -dicarbonsäuren sowie Hydroxytricarbonsäuren, wobei die von Zuckern abgeleiteten Verbindungen, insbesondere die Säuren und deren Salze, z.B. Glucon- und Heptagluconsäure, und Citronensäure als bevorzugt hervorgehoben werden (DE-A-42 06 929, DE-A-43 20 866, DE-A-43 20 867, die nicht vorveröffentlichte DE-A-199 19 746 sowie WO-A-92/09740).

Diese Eisen(II)komplexe haben eine zur Farbstoffreduktion ausreichende Reduktionswirkung, die durch das bei einem bestimmten Molverhältnis Eisen(II) : Eisen(III) in alkalischer Lösung meßbare (negative) Redoxpotential beschrieben wird. Zahlreiche dieser Eisen(II)komplexe, z.B. die Komplexe mit Triethanolamin, Bicin, Gluconsäure und Heptagluconsäure, weisen zudem den Vorteil auf, elektrochemisch regenerierbar zu sein und damit als Mediatoren bei einer elektrochemischen Reduktion von Farbstoffen sowie bei elektrochemischen Färbeverfahren eingesetzt werden zu können.

Dennoch weisen diese Eisenkomplexe spezifische Schwächen auf. So läßt sich die kathodische Reduktion bei Verwendung von

Triethanolamin oder Bicin als Komplexbildner als diffusionskontrollierte Elektrodenreaktion mit hoher kathodischer Stromdichte durchführen, jedoch besitzen die entsprechenden Eisenkomplexe keine ausreichende Stabilität im schwächer basischen Bereich bei  $\text{pH} \leq 11,5$ , was die Einsetzbarkeit dieser Komplexe als elektrochemisch regenerierbare Reduktionsmittel in Indigofärbebädern bei der Denimherstellung stark einschränkt. Eisenkomplexe mit Gluconat oder Heptagluconat weisen zwar sehr gute Komplexstabilität im pH-Bereich von 10 - 12 auf, jedoch lassen die mit diesen Komplexen erzielbaren kathodischen Stromdichten zu wünschen übrig, so daß entsprechend größere Elektrolysezellen eingesetzt werden müssen und/oder die Konzentration an Eisenkomplex erhöht werden muß, was für den Anwender im Hinblick auf Energiebedarf, Chemikalienverbrauch, Kosten und Abwasserbelastung nachteilig ist.

Aus textil praxis international, 47, Seite 44 - 49 (1992) und Journal of the Society of Dyers and Colourists, 113, Seite 135 - 144 (1997) ist es auch bekannt, Mischungen dieser Eisenkomplexe als Reduktionsmittel einzusetzen. So wird in dem erstgenannten Artikel eine Mischung von Eisen(II)sulfat, Triethanolamin und Citronensäure im Molverhältnis 1 : 12,4 : 0,02 als Reduktionsmittel zur analytischen Bestimmung von Indigo beschrieben. In dem letztgenannten Artikel wird eine Mischung von Eisen(III)sulfat, Triethanolamin und Natriumgluconat im Molverhältnis 1 (bezogen auf Eisen) : 6,3 : 0,04 als Mediator zum elektrochemischen Färben mit Indigo vorgeschlagen.

Aber auch bei diesen Mischungen sind die bei den Einzelkomplexen auftretenden Nachteile, insbesondere die mangelnde Stabilität bei niedrigeren pH-Werten, zu beobachten.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den genannten Nachteilen abzuhelpfen und die Reduktion von Farbstoffen auf vorteilhafte, wirtschaftliche Weise zu ermöglichen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Mediatorsysteme gefunden.

Außerdem wurden ein Verfahren zur elektrochemischen Reduktion von Farbstoffen in alkalischem wäßrigen Medium sowie ein Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit Küpenfarbstoffen oder Schwefelfarbstoffen unter elektrochemischer Farbstoffreduktion in Gegenwart von Metallkomplexen als Mediatoren gefunden, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß man die eingangs definierten

Mediatorsysteme einsetzt.

Nicht zuletzt wurden cellulosehaltige Textilmaterialien gefunden, welche nach diesem Verfahren gefärbt wurden.

- 5 Wesentlich bei den erfindungsgemäßen Mediatorsystemen ist, daß eine Kombination des Metallions mit den Komplexbildnern K1 und K2 vorliegt, in der das Molverhältnis K1 zu Metallion 0,1 : 1 bis 10 : 1, bevorzugt 0,5 : 1 bis 6 : 1, und das Molverhältnis K2 zu  
10 Metallion 0,1 : 1 bis 5 : 1, bevorzugt 0,5 : 1 bis 3 : 1, beträgt.

- Die erfindungsgemäßen Mediatorsysteme sind durch Mischen der einzelnen Komponenten, die in Form ihrer wasserlöslichen Salze eingesetzt werden können, in alkalischem wäßrigen Medium erhältlich.  
15 Dabei wird das Metallion komplexiert, wobei sich in Abhängigkeit vom vorliegenden pH-Wert, der in der Regel etwa 10 bis 14 beträgt, der jeweils günstigste Komplex bevorzugt bildet.

- Das Metallion M1 kann sowohl in nieder- als auch in höherwertiger  
20 Form zum Einsatz kommen. Beispielsweise können beim besonders bevorzugten Metall Eisen sowohl Eisen(II)- als auch Eisen(III)salze verwendet werden, die elektrochemisch problemlos zunächst zu Eisen(II) reduziert werden.

- 25 Als aminogruppenhaltige Komplexbildner K1 eignen sich erfindungsgemäß insbesondere aliphatische Amine mit mindestens zwei koordinationsfähigen Gruppen, die mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten, in Wasser oder wäßrig/organischen Medien löslich bzw. mit Wasser oder den wäßrig/organischen Medien mischbar sind.

- 30 Die Komplexbildner K1 können zusätzlich Carboxylgruppen enthalten. Bevorzugte Komplexbildner K1 sind z.B. Alkoholamine, insbesondere Mono-, Di- und Trialkohol- (insbesondere -alkanol)amine, wie Triethanolamin und Triisopropanolamin, sowie Mono-, Di- und  
35 Polyhydroxyaminocarbonsäuren wie N,N-Bis(2-hydroxyethyl)glycin. Besonders bevorzugte Komplexbildner K1 sind Triisopropanolamin und vor allem Triethanolamin.

- Selbstverständlich können Gemische der Komplexbildner K1 eingesetzt  
40 werden.

Als hydroxylgruppenhaltige, jedoch keine Aminogruppen enthaltende Komplexbildner K2 sind erfindungsgemäß insbesondere aliphatische Hydroxyverbindungen mit mindestens zwei koordinationsfähigen Gruppen

geeignet, die ebenfalls in Wasser oder wäßrig/organischen Medien löslich bzw. mit Wasser oder den wäßrig/organischen Medien mischbar sind und die mehrere Hydroxylgruppen und/oder Aldehyd-, Keto- und/oder Carboxylgruppen enthalten können. Als Beispiele für  
5 bevorzugte Komplexbildner K2 seien im einzelnen genannt:

- Di- und Polyalkohole wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Pentaerythrit, 2,5-Dihydroxy-1,4-dioxan, vor allem  
10 Zuckeralkohole wie Glycerin, Tetrite wie Erythrit, Pentite wie Xylit und Arabit, Hexite wie Mannit, Dulcit, Sorbit und Galactid;
- Di- und Polyhydroxyaldehyde wie Glycerinaldehyd, Trioseredukton, vor allem Zucker (Aldosen) wie Mannose, Galactose und Glucose;  
15
- Di- und Polyhydroxyketone wie vor allem Zucker (Ketosen) wie Fructose;
- Di- und Polysaccharide wie Saccharose, Maltose, Lactose,  
20 Cellubiose und Melasse;
- Di- und Polyhydroxymonocarbonsäuren wie Glycerinsäure, vor allem von Zuckern abgeleitete Säuren wie Gluconsäure, Heptagluconsäure, Galactonsäure und Ascorbinsäure;  
25
- Di- und Polyhydroxydicarbonsäuren wie Äpfelsäure, vor allem Zuckersäuren wie Glucarsäuren, Mannarsäuren und Galactarsäure;
- Hydroxytricarbonsäuren wie Citronensäure.

30 Besonders bevorzugte Komplexbildner K2 sind Citronensäure und vor allem die von Zuckern abgeleiteten Monocarbonsäuren, insbesondere Gluconsäure und Heptagluconsäure, sowie deren Salze, Ester und Lactone.

35 Selbstverständlich können auch Gemische der Komplexbildner K2 eingesetzt werden. Ein besonders geeignetes Beispiel hierfür ist ein Gemisch von Gluconsäure und Heptagluconsäure, vorzugsweise im Molverhältnis 0,1 : 1 bis 10 : 1, das auch bei höheren Temperaturen  
40 besonders stabile Eisenkomplexe ergibt.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mediatorsysteme enthalten als Metallion Eisen(II/III)ionen, als Komplexbildner K1 Triethanolamin

und als Komplexbildner K2 Gluconsäure und/oder Heptagluconsäure.

Die besonderen Vorteile der erfindungsgemäßen Mediatorsysteme bestehen darin, daß eine elektrochemische Farbstoffreduktion bei  
 5 niedriger Konzentration an niederwertigem Metallion und damit  
 niedriger Konzentration an aktivem Komplex bei hoher kathodischer  
 Stromdichte durchgeführt werden kann und gleichzeitig auch ein  
 Komplexsystem vorliegt, das auch bei niedrigeren pH-Werten, in der  
 Regel  $\leq 10$ , stabil ist. Die erzielbaren Stromdichten und  
 10 Komplexstabilitäten gehen dabei unerwarteterweise deutlich über die  
 für eine Mischung der beiden Einzelsysteme (Metallion/K1 und  
 Metallion/K2) erwarteten Resultate hinaus.

Zum Vergleich seien die mit Hilfe der cyclischen Voltametrie unter  
 15 Verwendung einer hängenden Quecksilbertropfen-Elektrode bei einer  
 Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 200 mV/s für ein Mediatorsystem  
 aus Eisenionen, Gluconationen und Triethanolamin bei einer NaOH-  
 Konzentration von 0,175 mol/l ermittelten kathodischen Peakströme  
 dargestellt.

20

Messung	Eisen	Gluconat	Triethanolamin	pH	Peakpotential	Kath. Peakstrom
Nr.	mol/l	mol/l	mol/l		mV	mA
1	0,010	0,020	0,060	12,9	-1010	43,0
2	0,010	0,020	0,030	13,1	-1005	43,0
3	0,010	0,020	0,010	12,9	-1000	38,6
4	0,010	0,020	0,002	12,9	-1000	22,4
V1	0,010	-	0,060	12,9	-1010	42,8
V2	0,010	0,020	-	12,9	-1000	5,5

Die erfindungsgemäßen Mediatorsysteme eignen sich hervorragend zur elektrochemischen Reduktion von Farbstoffen.

25 Besondere Bedeutung hat das erfindungsgemäße Verfahren zur Reduktion  
 von Küpenfarbstoffen und Schwefelfarbstoffen, wobei die Klassen der  
 indigoiden Farbstoffe, der anthrachinoiden Farbstoffe und der  
 Farbstoffe auf Basis höher kondensierter, aromatischer Ringsysteme  
 sowie der Schwefel-Koch- und Schwefel-Backfarbstoffe genannt sein  
 30 sollen. Als Beispiele für Küpenfarbstoffe sind Indigo und seine  
 Bromderivate, 5,5'-Dibromindigo und 5,5',7,7'-Tetrabromindigo, und  
 Thioindigo, Acylaminoanthrachinone, Anthrachinonazole, Anthrimide,  
 Anthrimidcarbazole, Phthaloylacridone, Benzanthrone und Indanthrone  
 sowie Pyrenchinone, Anthanthrone, Pyranthrone, Acedianthrone und  
 35 Perylenderivate zu nennen. Beispiele für besonders wichtige  
 Schwefelfarbstoffe sind C.I. Sulfur Black 1 und C.I. Leuco Sulfur



Black 1 und Schwefelküpenfarbstoffe wie C.I. Vat Blue 43.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Reduktion des Farbstoffs wird üblicherweise als Höchstmenge annähernd die stöchiometrisch für die Farbstoffreduktion erforderliche Menge Mediator eingesetzt. Pro mol eines oxidierten Farbstoffs, der zwei Elektronen pro Molekül aufnimmt, um in die Leukoform überzugehen, werden also in der Regel, bezogen auf das redoxaktive, ein Elektron liefernde Metallion, 2 mol eines erfindungsgemäßen Mediatorsystems berechnet.

Selbstverständlich kann diese Mediatormenge durch die elektrochemische Regeneration des Mediators gesenkt werden (beim Färben mit Küpenfarbstoffen, bezogen auf einen Liter Färbebad, in der Regel auf bis zu etwa 0,1 bis 1 mol reduzierter Mediator pro mol Farbstoff). Je größer der Unterschuß an Mediatorsystem ist, desto höhere Anforderungen sind an die Elektrolysezelle zu stellen.

Das erfindungsgemäße Reduktionsverfahren kann vorteilhaft Bestandteil des ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahrens zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit Küpen- und Schwefelfarbstoffen sein. Vorzugsweise gibt man den Farbstoff hierbei dem Färbebad in vorreduzierter Form, z.B. eine alkalische Lösung katalytisch reduzierten Indigos, zu und reduziert den während des Färbens durch Luftkontakt reoxidierten Anteil des Farbstoffs elektrochemisch mit Hilfe der erfindungsgemäßen Mediatorsysteme.

Das Färben an sich kann, wie in der eingangs genannten Literatur beschrieben, vorgenommen werden. Dabei kann nach allen bekannten kontinuierlichen und diskontinuierlichen Färbemethoden, z.B. nach dem Ausziehverfahren und dem Foulard-Verfahren, vorgegangen werden.

Abhängig vom jeweiligen Färbeverfahren und dem dabei verwendeten Färbeapparat ist der Luftzutritt unterschiedlich groß, und es sind teilweise erhebliche Mengen Mediatorsystem zum Abfangen des Luftsauerstoffs erforderlich. So ergibt sich z.B. beim Auszieh färben mit Küpenfarbstoffen bei mittleren Farbtiefen ein zusätzlicher Bedarf von etwa 1 bis 10 mol reduzierter Mediator pro mol Farbstoff und beim Kontinüefärben mit Indigo von etwa 2 bis 10 mol reduzierter Mediator pro mol Indigo.

Die weiteren Verfahrensbedingungen, wie Art der Textilhilfsmittel, Einsatzmengen, Färbebedingungen, Art der Elektrolysezelle, Fertigstellen der Färbungen, können wie üblich und in der eingangs genannten Literatur beschrieben gewählt werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Färbeverfahren können alle  
cellulosehaltigen Textilmaterialien vorteilhaft gefärbt werden.  
Beispielhaft seien genannt: Fasern aus Baumwolle, regenerierter  
Cellulose wie Viskose und Modal, und Bastfasern wie Flachs, Hanf und  
5 Jute. Als Aufmachungsformen seien z.B. Flocke, Band, Garn, Zwirn,  
Gewebe, Gestricke, Gewirke und konfektionierte Stücke aufgeführt.  
Maschinelle Formen können Packsysteme, Garnstrang, Spule, Kettbaum  
und Warenbaum sowie Stückware im Strang und breit sein.

## Beispiele

## Garnfärbung

## 5 Beispiel 1

1,8 kg färbefertig vorbehandeltes Garn aus Cellulosefasern (mittlere  
Feinheit) wurden auf zwei Kreuzspulen in einem an eine  
Elektrolysezelle gekoppelten Garnfärbeapparat mit 18,2 g Indanthren®  
10 Brillantviolett 3B (C.I. Vat Violet 9) gefärbt.

Bei der Elektrolysezelle handelte es sich um eine Mehrkathodenzelle  
(10 Elektroden, 0,18 m<sup>2</sup> Ansichtsfläche, Gesamtfläche 4,3 m<sup>2</sup>). Als  
Anolyt diente 2 gew.-%ige Natronlauge (entsprechend der geflossenen  
15 Ladungsmenge wurde 50 gew.-%ige Natronlauge ergänzt, um die  
Zellenspannung konstant zu halten). Die Trennung von Katholyt  
(Färbebad) und Anolyt erfolgte durch eine  
Kationenaustauschermembran. Als Kathode wurde ein  
Edelstahlsiebgewebe verwendet, als Anode diente eine mit  
20 Platinmischoxid beschichtete Titanelektrode.

Beim Färben wurde wie folgt vorgegangen:

180 l eines Färbebads der Zusammensetzung

25 0,015 mol/l Eisen(III)chlorid (40 gew.-%ige wäßrige Lösung;  
4,3 ml/l)  
0,068 mol/l Triethanolamin (85 gew.-%ige wäßrige Lösung; 12 g/l)  
0,005 mol/l Natriumgluconat (99%ig; 1 g/l)  
30 0,37 mol/l Natronlauge (50 gew.-%ige wäßrige Lösung; 14,8 g/l)  
1 g/l eines handelsüblichen Netzmittels  
1,2 g/l eines handelsüblichen Dispergiermittels  
0,7 g/l eines handelsüblichen Wasserkorrekturmittels

35 zirkulierten durch die Garnspulen (30 l/kg min) und die  
Elektrolysezelle (100 l/min) und wurden vor Färbebeginn reduziert.

Durch kathodische Reduktion mit einer Stromstärke von 45 A wurde  
zuerst der Sauerstoff aus dem Färbebad entfernt. Nach Erreichen  
40 eines Potentials von -650 mV wurde der Zellenstrom auf etwa 2 A  
abgesenkt, um das Färbebadpotential unter dem Leukopotential des  
Farbstoffs zu halten.

Nach Erreichen einer Färbebadtemperatur von 80°C wurde der Farbstoff zugegeben. Nach einer Pigmentierzeit von 10 min bei einem Redoxpotential von etwa -700 bis -750 mV wurde der Zellenstrom auf 9 A erhöht, um den Farbstoff durch indirekte Elektrolyse gleichmäßig in seine reduzierte Form zu überführen. Das Redoxpotential stieg dabei innerhalb von 30 min auf -920 mV und wurde dann durch Regelung des Zellenstroms auf einen Wert zwischen -930 und -940 mV stabilisiert. Unter diesen Bedingungen wurde weitere 30 min gefärbt. Währenddessen wurde der Eisen(II)komplex laufend elektrochemisch regeneriert.

Die Fertigstellung der Färbung erfolgte in üblicher Weise durch Oxidieren, Spülen, Seifen und Neutralisieren.

Das Färbeergebnis entsprach in Farbton, Farbtiefe und Egalität dem unter gleichen Bedingungen mit einem herkömmlichen Reduktionsmittel erhaltenen Ergebnis.

#### Beispiel 2

3,6 kg färbefertig vorbehandeltes Garn aus Cellulosefasern (mittlere Feinheit) wurden auf vier Kreuzspulen in dem Garnfärbeapparat aus Beispiel 1 mit 18,2 g Indanthren Brillantviolett 3B (C.I. Vat Violet 9) gefärbt.

Beim Färben wurde wie folgt vorgegangen:

180 l eines Färbebads der Zusammensetzung

0,040 mol/l	Eisen(III)chlorid (40 gew.-%ige wäßrige Lösung; 11,5 ml/l)
0,068 mol/l	Triethanolamin (85 gew.-%ige wäßrige Lösung; 12 g/l)
0,031 mol/l	Natriumgluconat (99%ig; 6,8 g/l)
0,5 mol/l	Natronlauge (50 gew.-%ige wäßrige Lösung; 20 g/l)
1 g/l	eines handelsüblichen Egalisierhilfsmittels
1 g/l	eines handelsüblichen Netzmittels
1 g/l	eines handelsüblichen Dispergiermittels
0,5 g/l	eines handelsüblichen Wasserkorrekturmittels

zirkulierten durch die Garnspulen (30 l/kg min) und die Elektrolysezelle (100 l/min) und wurden vor Färbebeginn reduziert.

Durch kathodische Reduktion mit einer Stromstärke von 45 A wurde zuerst der Sauerstoff aus dem Färbebad entfernt. Nach Erreichen

eines Potentials von -700 mV wurde der Zellenstrom auf etwa 1 A abgesenkt, um das Färbebadpotential unter dem Leukopotential des Farbstoffs zu halten.

- 5 Nach Erreichen einer Färbebadtemperatur von 80°C wurde der Farbstoff zugegeben. Nach einer Pigmentierzeit von 30 min bei einem Redoxpotential von etwa -765 bis -780 mV wurde der Zellenstrom auf 30 A erhöht, um den Farbstoff durch indirekte Elektrolyse gleichmäßig in seine reduzierte Form zu überführen. Das
- 10 Redoxpotential stieg dabei innerhalb von 20 min auf -920 mV und wurde dann durch Regelung des Zellenstroms auf einen Wert zwischen -930 und -940 mV stabilisiert. Unter diesen Bedingungen wurde weitere 40 min gefärbt. Währenddessen wurde der Eisen(II)komplex laufend elektrochemisch regeneriert.

- 15 Die Fertigstellung der Färbung erfolgte in üblicher Weise durch Oxidieren, Spülen, Seifen und Neutralisieren.

- Das Färbeergebnis entsprach in Farbton, Farbtiefe und Egalität dem
- 20 unter gleichen Bedingungen mit einem herkömmlichen Reduktionsmittel erhaltenen Ergebnis.

### Beispiel 3

- 25 3,6 kg färbefertig vorbehandeltes Garn aus Cellulosefasern (mittlere Feinheit) wurden auf vier Kreuzspulen in dem Garnfärbeapparat aus Beispiel 1 mit einer Farbstoffmischung aus 247,1 g Indanthren Direktschwarz 5589, 85,3 g Indanthren Marineblau G (C.I. Vat Blue 16), 64,9 g Indanthren Orange RRTS (C.I. Vat Orange 2) und 17,2 g
- 30 Indanthren Olivgrün B (C.I. Vat Green 3) gefärbt.

Beim Färben wurde wie folgt vorgegangen:

- 180 l eines Färbebads der Zusammensetzung
- 35 0,024 mol/l Eisen(III)chlorid (40 gew.-%ige wäßrige Lösung; 6,8 ml/l)
- 0,051 mol/l Triethanolamin (85 gew.-%ige wäßrige Lösung; 9 g/l)
- 0,017 mol/l Natriumgluconat (99%ig; 3,7 g/l)
- 40 0,34 mol/l Natronlauge (50 gew.-%ige wäßrige Lösung; 13,7 g/l)
- 1 g/l eines handelsüblichen Egalisierhilfsmittels
- 1 g/l eines handelsüblichen Netzmittels
- 1 g/l eines handelsüblichen Dispergiermittels

0,5 g/l eines handelsüblichen Wasserkorrekturmittels

zirkulierten durch die Garnspulen (30 l/kg min) und die Elektrolysezelle (100 l/min) und wurden vor Färbebeginn reduziert.

5

Durch kathodische Reduktion mit einer Stromstärke von 40 A wurde zuerst der Sauerstoff aus dem Färbebad entfernt. Nach Erreichen eines Potentials von -670 mV wurde der Zellenstrom auf etwa 1 A abgesenkt, um das Färbebadpotential unter dem Leukopotential der Farbstoffe zu halten.

10

Nach Erreichen einer Färbebadtemperatur von 80°C wurde die Farbstoffmischung zugegeben. Nach einer Pigmentierzeit von 30 min bei einem Redoxpotential von etwa -765 bis -780 mV wurde der Zellenstrom auf 40 A erhöht, um den Farbstoff durch indirekte Elektrolyse gleichmäßig in seine reduzierte Form zu überführen. Das Redoxpotential stieg dabei innerhalb von 60 min auf -920 mV und wurde unter Konstanthalten des Zellenstroms innerhalb von 40 min bis auf -950 erhöht. Währenddessen wurde der Eisen(II)komplex laufend elektrochemisch regeneriert.

20

Die Fertigstellung der Färbung erfolgte in üblicher Weise durch Oxidieren, Spülen, Seifen und Neutralisieren.

25

Das Färbeergebnis entsprach in Farbton, Farbtiefe und Egalität dem unter gleichen Bedingungen mit einem herkömmlichen Reduktionsmittel erhaltenen Ergebnis.

#### Beispiel 4

30

1,8 kg färbefertig vorbehandeltes Garn aus Cellulosefasern (mittlere Feinheit) wurden auf zwei Kreuzspulen in dem Garnfärbeapparat aus Beispiel 1 mit 49,7 g Indanthren Blau BC (C.I. Vat Blue 6) gefärbt.

35

Beim Färben wurde wie folgt vorgegangen:

180 l eines Färbebads der Zusammensetzung

40

0,010 mol/l	Eisen(III)chlorid (40 gew.-%ige wäßrige Lösung; 2,8 ml/l)
0,068 mol/l	Triethanolamin (85 gew.-%ige wäßrige Lösung; 12 g/l)
0,005 mol/l	Natriumgluconat (99%ig; 1 g/l)
0,37 mol/l	Natronlauge (50 gew.-%ige wäßrige Lösung; 14,8 g/l)

0,25 g/l eines handelsüblichen Dispergiermittels

zirkulierten durch die Garnspulen (30 l/kg min) und die Elektrolysezelle (100 l/min) und wurden vor Färbebeginn reduziert.

Durch kathodische Reduktion mit einer Stromstärke von 30 A wurde zuerst der Sauerstoff aus dem Färbebad entfernt. Nach Erreichen einer Färbebadtemperatur von 60°C und eines Potentials von -910 mV wurde der Farbstoff innerhalb von 10 min zugegeben. Das Redoxpotential wurde dabei zwischen -910 und -920 mV gehalten. Nach vollständiger Farbstoffzugabe wurde das Redoxpotential durch Regelung des Zellenstroms zwischen -920 und -940 mV stabilisiert. Unter diesen Bedingungen wurde weitere 35 min gefärbt. Währenddessen wurde der Eisen(II)komplex laufend elektrochemisch regeneriert.

Die Fertigstellung der Färbung erfolgte in üblicher Weise durch Oxidieren, Spülen, Seifen und Neutralisieren.

Das Färbeergebnis entsprach in Farbton, Farbtiefe und Egalität dem unter gleichen Bedingungen mit einem herkömmlichen Reduktionsmittel erhaltenen Ergebnis.

## Patentansprüche

1. Mediatorsysteme, erhältlich durch Mischen eines oder mehrerer  
5 Salze eines Metalls, das mehrere Wertigkeitsstufen ausbilden  
kann, mit mindestens einem aminogruppenhaltigen Komplexbildner  
(K1) und mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen, jedoch keine  
Aminogruppen enthaltenden Komplexbildner (K2) in alkalischem  
wäßrigen Medium, wobei die Komplexbildner als Salze vorliegen  
10 können und das Molverhältnis K1 zu Metallion 0,1 : 1 bis 10 : 1  
und das Molverhältnis K2 zu Metallion 0,1 : 1 bis 5 : 1 beträgt.
2. Mediatorsysteme nach Anspruch 1, die als Metallion  
Eisen(II)ionen und/oder Eisen(III)ionen enthalten.  
15
3. Mediatorsysteme nach Anspruch 1 oder 2, die als Komplexbildner  
K1 aliphatische Aminoverbindungen mit mindestens zwei  
koordinationsfähigen Gruppen enthalten, die mindestens eine  
Hydroxylgruppe enthalten.  
20
4. Mediatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 3, die als  
Komplexbildner K1 Alkoholamine enthalten.
5. Mediatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 4, die als  
25 Komplexbildner K2 aliphatische Hydroxyverbindungen mit  
mindestens zwei koordinationsfähigen Gruppen enthalten, die  
mehrere Hydroxylgruppen und/oder Aldehyd-, Keto- und/oder  
Carboxylgruppen aufweisen können.
- 30 6. Mediatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 5, die als  
Komplexbildner K2 hydroxylgruppenhaltige aliphatische  
Carbonsäuren enthalten.
7. Mediatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 6, die als Metallion  
35 Eisen(II/III)ionen, als Komplexbildner K1 Triethanolamin und als  
Komplexbildner K2 Gluconsäure und/oder Heptagluconsäure  
enthalten.
8. Verfahren zur elektrochemischen Reduktion von Farbstoffen in  
40 alkalischem wäßrigen Medium unter Verwendung von Metallkomplexen  
als Mediatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man ein  
Mediatorsystem gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 einsetzt.



9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man es zur Reduktion von Küpenfarbstoffen und Schwefelfarbstoffen anwendet.
- 5 10. Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit Küpenfarbstoffen oder Schwefelfarbstoffen unter elektrochemischer Farbstoffreduktion in Gegenwart von Metallkomplexen als Mediatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Mediatorsystem gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 einsetzt.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man den Farbstoff dem Färbebad in vorreduzierter Form zusetzt und den während des Färbens durch Luftkontakt reoxidierten Anteil des Farbstoffs elektrochemisch mit Hilfe des Mediatorsystems
- 15 reduziert.
12. Cellulosehaltige Textilmaterialien, gefärbt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 10 bis 11.

Mediatorsysteme auf Basis gemischter Metallkomplexe zur Reduktion von Farbstoffen

5 Zusammenfassung

Mediatorsysteme, erhältlich durch Mischen eines oder mehrerer Salze eines Metalls, das mehrere Wertigkeitsstufen ausbilden kann, mit mindestens einem aminogruppenhaltigen Komplexbildner (K1) und  
10 mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen, jedoch keine Aminogruppen enthaltenden Komplexbildner (K2) in alkalischem wäßrigen Medium, wobei die Komplexbildner als Salze vorliegen können und das Molverhältnis K1 zu Metallion 0,1 : 1 bis 10 : 1 und das Molverhältnis K2 zu Metallion 0,1 : 1 bis 5 : 1 beträgt,  
15 sowie Verfahren zur Reduktion von Farbstoffen und zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial unter Einsatz dieser Mediatorsysteme.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/02308

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06P1/22 D06P1/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	DE 199 19 746 A (BASF AG) 2 November 2000 (2000-11-02) cited in the application the whole document	1-12
A	DE 43 20 867 A (BASF AG) 5 January 1995 (1995-01-05) cited in the application the whole document	1-12
A	WO 90 15182 A (VEREIN FOERD FORSCH ENTW) 13 December 1990 (1990-12-13) cited in the application the whole document	1-12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 June 2001

Date of mailing of the international search report

22/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/02308

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19919746 A	02-11-2000	AU 7211300 A	17-11-2000
		WO 0066663 A	09-11-2000
DE 4320867 A	05-01-1995	NONE	
WO 9015182 A	13-12-1990	AT 398316 B	25-11-1994
		AT 132989 A	15-03-1994
		AT 105345 T	15-05-1994
		DE 59005612 D	09-06-1994
		EP 0426832 A	15-05-1991
		ES 2054358 T	01-08-1994
		US 5244549 A	14-09-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Jnales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02308

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 D06P1/22 D06P1/30

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfgebiet (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D06P

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfgebiet gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	DE 199 19 746 A (BASF AG) 2. November 2000 (2000-11-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12
A	DE 43 20 867 A (BASF AG) 5. Januar 1995 (1995-01-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12
A	WO 90 15182 A (VEREIN FOERD FORSCH ENTW) 13. Dezember 1990 (1990-12-13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Juni 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/06/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02308

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19919746 A	02-11-2000	AU 7211300 A	17-11-2000
		WO 0066663 A	09-11-2000
DE 4320867 A	05-01-1995	KEINE	
WO 9015182 A	13-12-1990	AT 398316 B	25-11-1994
		AT 132989 A	15-03-1994
		AT 105345 T	15-05-1994
		DE 59005612 D	09-06-1994
		EP 0426832 A	15-05-1991
		ES 2054358 T	01-08-1994
		US 5244549 A	14-09-1993